

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-217009

(43) 公開日 平成9年(1997)8月19日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	L R T		C 0 8 L 83/04	L R T
C 0 8 K 5/13			C 0 8 K 5/13	
5/18	L R W		5/18	L R W
5/34			5/34	
5/5398			5/5398	
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 14 頁)				

(21) 出願番号 特願平9-15140

(22) 出願日 平成9年(1997)1月29日

(31) 優先権主張番号 1 9 6 0 3 6 2 8 . 3

(32) 優先日 1996年2月1日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 390008969

ワッカー・ケミー ゲゼルシャフト ミツ
ト ベシユレンクテル ハフツング
WACKER-CHEMIE GESEL
LSCHAFT MIT BESCHRA
NKTER HAFTUNG
ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンス
ザイデル・ブラツ 4

(72) 発明者 ゲオルク コルマン

ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン ブル
クフリーデン 15 アー

(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 室温で加硫して、縮合架橋するシリコーンゴム材料、その製造方法及びそれから製造された成形体

(57) 【要約】

【課題】 有機樹脂、特に不飽和ポリエステル樹脂並びにポリウレタン樹脂に対する型取り頻度に関して改善された、室温で加硫して縮合架橋するシリコーンゴム材料からなる雌型を提供すること

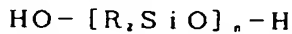
【解決手段】 立体障害フェノール、立体障害ビスフェノール、立体障害チオビスフェノール、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアリールジチオリン酸亜鉛、芳香族アミン、立体障害アミン又は前記の物質を含有する調製物からなるグループから選択される添加物Bを含有し、その際、この添加物は単独で又は相互に任意の混合物及び混合比で材料A中に含まれることができる室温で加硫して、縮合架橋するシリコーンゴム材料A

【特許請求の範囲】

【請求項1】 立体障害フェノール、立体障害ビスフェノール、立体障害チオビスフェノール、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアリールジチオリン酸亜鉛、芳香族アミン、立体障害アミン又は前記の物質を含有する調製物からなるグループから選択される添加物Bを含有し、その際、この添加物は単独で又は相互に任意の混合物及び混合比で材料A中に含まれることができる室温で加硫して、縮合架橋するシリコンゴム材料A。

【請求項2】 シリコン材料は請求項1からの添加物の他に、

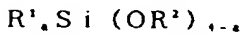
a) 一般式：



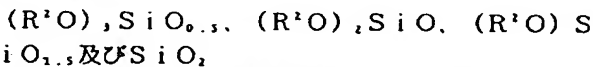
【式中、 $n > 10$ 、及びRは有機基を表す】の α 、 ω -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサン、

b) 架橋剤

(i) 一般式：



【式中、 $a = 0$ 又は 1 、 R^1 は 1 から 8 個の炭素原子を有する 1 価の炭化水素基、及び R^2 は 1 から 4 個の炭素原子を有する 1 価の炭化水素基を表す】のシラン、及び／又は(i) (i)で挙げられたようなシランの部分加水分解された生成物、その際、 $a = 0$ 又は 1 を表し、一般式：



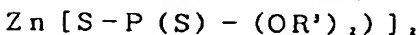
【式中、 R^1 は(i)に記載されたものを表す】で示されるグループから選択される単位を含有する、

c) 触媒

を含有する、請求項1記載の室温で加硫して、縮合架橋するシリコンゴム材料。

【請求項3】 立体障害フェノール、立体障害ビスフェノール及び立体障害チオビスフェノールが、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、オクタデシル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート、4, 4'-メチレン-ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)のモノメタクリレートエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-ベンゼン及び4, 4'-チオ-ビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)のグループから選択されたようなものである、請求項1又は2記載の室温で加硫して、縮合架橋するシリコンゴム材料。

【請求項4】 ジアルキルジチオリン酸亜鉛又はジアリールジチオリン酸亜鉛が、一般式：



【式中、 R^1 は $1 \sim 14$ 個の炭素原子を有する 1 価の炭

化水素基を表す】で示されるようなものである、請求項1又は2記載の室温で加硫して、縮合架橋するシリコンゴム材料。

【請求項5】 芳香族アミン及び立体障害アミンが、*N*-フェニルベンジルアミン、*N*-フェニル-1-ナフチルアミン、4, 4'-ジ(α , α' -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、4, 4'-ジ(2, 4, 4-トリメチルベンチル)ジフェニルアミン、*N*, *N'*-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン、*N*-フェニル-*N'*-(1, 3-ジメチル-ブチル)-1, 4-フェニレンジアミン及び(4-アニリノフェニル)メタクリレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)セバケート及びビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル)セバケートである、請求項1又は2記載の室温で加硫して、縮合架橋するシリコンゴム材料。

【請求項6】 成分A(a-c)及びBを混合する請求項1から5までのいずれか1項記載の室温で加硫して、縮合架橋するシリコンゴム材料の製造方法。

【請求項7】 請求項1から5までのいずれか1項記載の又は請求項6記載の製造方法により製造された、室温で加硫して、縮合架橋するシリコンゴム材料から製造された型。

【請求項8】 請求項1から5までのいずれか1項記載の又は請求項6記載の製造方法により製造された、室温で加硫して、縮合架橋するシリコンゴム材料から製造された雌型。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、室温で加硫して、縮合架橋するシリコンゴム材料、その製造方法及びそれから製造された型に関する。

【0002】

【従来の技術】弾性の雌型の製造のための材料として室温で加硫する2成分のシリコンゴムの使用は公知である(特に、Noll, W., Chemie und Technologie der Silicone, Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage 1964, S. 339-340)。このような型を用いて、著しく複雑な表面構造を有する成形体でさえ、多様な材料を使用して再現されるかもしくは複製することができる。著しく伸長させることにより、さらに手袋のように裏返すことにより離型することを可能にする高い弾性率及び機械的強度の他に、簡単な加工性及び高い複製精度は、大抵の慣用の複製材料に対して著しく反発性の作用(abweisende Wirkung)との関連で、対象物を複製する工業的及び芸術的分野において型材料としてRTV-2シリコンゴムの主導的地位が築かれた。

【0003】RTV-2シリコンゴムからなる弾性の雌型について最も重要でかつ最も頻繁に利用される適用領域の一つは、有機性の樹脂、特に不飽和のポリエステ

ル樹脂及びポリウレタン樹脂からなる小形の量産成形品 (Formteil-Kleinserien) の製造である。小形の量産成形品は、多様な異なるデザインが存在する際にそれぞれ比較的僅かな個数が必要となるだけで、例えばプロトタイプ、浴室及びキッチンの家具の前面、古様式家具、絵画用額及び鏡用額、広告用品、記念品などの製造の際に、例えば金属からなる注入成形品又は射出成形品はその高い費用のために不経済である。部品コストをできる限り低く保つために、できる限り高い型取頻度 (Abformhaeufigkeit)、つまり型あたりの複製品の数が必要と

【0004】確かに、RTV-2シリコーンゴムからなる弾性の型の寿命は限られている。離型工程による純粋な機械的強度の他に、型の表面の構造化の程度、複製材料の種類及び組成、及び1日あたりの型への注入回数に依存して、物理的及び化学的影響により離型能力の損失が増大する。このことは、最終的に注型品の型への部分的付着が生じるまで離型のために必要な力が増大することにより示され、その結果、離型は型表面の損傷下でのみ可能となり、この型はその寿命を終える。

【0005】不飽和ポリエステル樹脂の場合、スチレンはゴム型の境界面中へ侵入し、ポリジメチルシロキサン及びポリスチレンからなる相互に侵入する (interpenetrierend) 網状組織を形成しながら、シリコーンゴムマトリックス内で部分的に重合してポリスチレンになり、容量要素 (Volumenelement) あたりのポリジメチルシロキサン割合が減少する。これは脆性につながり、並びに型表面の離型性の低下につながる。この型は、硬質注型品の離型の間の型の伸長に対して脆くなった型の箇所がもはや十分に弾性ではなくなるために機械的損傷により役に立たないか、又は型表面の不十分な離型性のために注型品は程度に差があるが大面積の癒着 (Aufwachsen) が生じる。

【0006】ポリウレタン樹脂の場合、シリコーンゴムへのイソシアネート成分の化学的攻撃が生じ、つまり、過剰量の架橋剤の加水分解からのなお存在するSiOH-官能基との反応が、コポリマー構造の形成下に生じ、それにより型の表面は同様に注型用樹脂に対する離型性を、注型品が癒着するまで次第に失う。

【0007】注型用樹脂の反応温度が高くなればそれだけ、及びゴム型への影響時間が長くなればそれだけ、それ自体の負荷はより強くなる、つまり型に対する注型品の数はより減少する。

【0008】従って、RTV-2シリコーンゴムからなる弾性の型の寿命を、特に有機樹脂に対して反発するように作用する離型剤層を設置することにより延長しようとする試みは絶えることはなかった。ワックス、低分子量から高分子量のシリコーン油もしくはシリコーン樹脂又は過フルオロ化された炭化水素 (perfluorierten Kohlenwasserstoff) をベースとするこのような外部離型剤

は公知であり (例えば、Beck und Smith, EP 404325、及び East, US 5380478)、及び例えばビュルツ、アクモス及びアルティ (Wuertzt, Acmos und Arti) のような部分的に特別な製造元により提供される。しかし、これらは明らかな欠点を有する。これは、大抵は溶剤含有の調製物として薄い層で適用可能であるため、実際にこのために適した溶剤全般は加硫したシリコーンゴムを著しく膨潤させ、さらに溶剤を含有する型は有機樹脂に対するその耐性に関して著しい損傷を被るため、型表面に適用する都度、溶剤が完全にゴム加硫物から揮発するまで待たなければならない。このような型表面に付加的に適用される離型剤は、部分的に注型品により連行されるため、一般に離型した後にその都度新たに適用しなければならず、このことはさらにその再塗装性 (Ueberlackierbarkeit) を損なってしまう。さらに、到達しづらい角及びアンダーカットにおいて離型剤の沈積が生じ、それにより型取り精度が低下する。付加的な作業費用がさらに部品単価を高めてしまう。

【0009】外部離型剤のこれらの欠点を、内部離型剤により解決することが試みられた。このような離型剤、例えば高分子量のシリコーン油又は炭化水素は、シリコーンゴム加硫物との特定の不相容性を示し、従って型表面へマイグレーションし、そこでこの離型剤は外部離型剤形の皮膜を形成する。これは繰り返し適用する必要性の欠点、並びに膨潤させる溶剤の含有の欠点、さらにその他に上記した外部離型剤の欠点を示す。

【0010】物理的か又は化学的な、シリコーンゴム表面への攻撃は、加硫物の膨潤プロセスと関連しているため、ポリマー/架橋剤-含有量、充填剤の種類及び含有量及び触媒の種類及び含有量に関してシリコーンゴム型取り材料の最適な調製により注型用樹脂耐性を高めることが試みられた (例えば、スミス (Smith) EP 586153、; フランシス (Frances)、EP 378952; ギバート (Gibard)、EP 010478)。

【0011】前記した全ての方法は、RTV-2シリコーンゴムからなる型の、有機樹脂に対する耐性を一定の範囲内で改善することは可能であるが、改善の度合いに関して及び加工費用、型取精度又は製造した樹脂成形品の継続加工に関する欠点のために満足できない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、有機樹脂、特に不飽和ポリエステル樹脂並びにポリウレタン樹脂に対する型取頻度に関して改善された、室温で加硫して縮合架橋する (kondensationsvernetzen) シリコーンゴム材料からなる離型を提供することであった。

【0013】

【課題を解決するための手段】この課題は本発明により解決された。

【0014】本発明の対象は、立体障害フェノール、立

体障害ビスフェノール、立体障害チオビスフェノール、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアリールジチオリン酸亜鉛、芳香族アミン、立体障害アミン又は前記した物質を含有する調製物からなるグループから選択される添加物Bを含有し、その際、この添加物は単独で又は任意の混合物及び混合比で材料A中に相互に含まれることができる、室温で加硫して縮合架橋するシリコーン材料Aである。

【0015】

【発明の実施の形態】室温で加硫して、縮合架橋するシリコーンゴム材料Aは、全ての室温で加硫して縮合架橋するシリコーン樹脂材料であることができ、例えば

a) 一般式：



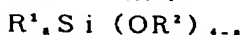
【式中、nは>10、有利に50~2000、特に有利に100~1000であり、Rは、同じ又は異なってもよい、場合によりハロゲン化された有機基であることができる】で示される α 、 ω -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンを含有する有利な組成物が挙げられる。

【0016】10個より多いジオルガノシロキサン単位を有する線状のポリマーが有利であり、この単位は両方の左端に有利に1個のシラノール基(-SiOH)を有し、その際、基Rは有利に、1~18個の炭素原子を有する同じ又は異なる1価の炭化水素基であることができる。

【0017】Rの例は、メチル基、エチル基、フェニル基、ビニル基又はトリフルオロ-3, 3, 3-プロピル基、有利にメチル基、ビニル基又はフェニル基、特に有利にメチル基であり、 α 、 ω -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンの有利な粘度は23℃で100mPa・s~500000mPa・s、特に有利に23℃で500mPa・s~800000mPa・sである。

【0018】b) 架橋剤

(i) 一般式：



【式中、aは0又は1であり、R¹は有利に場合によりハロゲン化された1~8個の炭素原子を有する1価の炭化水素基であり、R²は有利に1~4個の炭素原子を有する1価の炭化水素基であることができる】で示されるシラン。

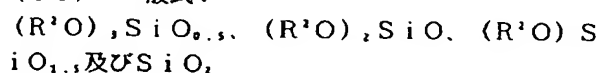
【0019】R¹の例は、アルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基又はオクチル基、アルケニル基、例えばビニル基又はアリル基、アリール基、例えばフェニル基、アラールキル基、例えばベンジル基、アルカリール基、例えばトリル基又はキシリル基、ハロゲン化された炭化水素基、例えばクロロメチル基又はトリフルオロ-3, 3, 3-プロピル基、有利にメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基又はn-ブチル基である。

【0020】R²の例は、メチル基、エチル基、n-ブ

ロピル基、イソプロピル基及びn-ブチル基である。

【0021】一般式R¹_nSi(OR²)_{4-n}のモノマーのシランの具体的例は、メチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン及び/又は

(ii) 一般式：



【式中、R¹は(i)で記載されたものを表す】で示される単位のグループから選択された単位を含有する、

(i)で挙げられたようなシラン(その際、a=0または1)の部分加水分解された生成物。

【0022】しばしばSiO₂に関する含有量が重量%で記載されているようなオリゴシロキサンの具体的な例は、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサ-n-プロポキシジシロキサン、ヘキサ-n-ブトキシジシロキサン、オクタエトキシトリシロキサン、オクタ-n-ブトキシトリシロキサン及びデカエトキシテトラシロキサン、有利にヘキサエトキシジシロキサン、ヘキサ-n-プロポキシジシロキサン及びデカエトキシテトラシロキサンである。

【0023】架橋剤(A)(b)(i)及び(A)

(b)(ii)は有利に0.5~10重量%、特に有利に1~5重量%の割合の量で、本発明による調製物中で使用される。

【0024】C) 触媒

(k) 一般式：



【式中、R¹は1から16個の炭素原子を有する1価の炭化水素基を表し、R²は1~19個の炭素原子を有する炭化水素基であることができる】で示される有機スズ化合物。

【0025】R¹の例は、有利にメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-ヘキサデシル基、特に有利にメチル基、n-ブチル基、n-オクチル基である。

【0026】R²の例は、アルキル基、例えばメチル基、2-エチル-ベンチル基、n-ヘブチル基、n-オクチル基、2, 2-ジメチルヘブチル基、n-ノニル基、n-ウンデシル基、n-トリデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘプタデシル基、n-ノナデシル基、並びに不飽和炭化水素基、例えばC₆H₅, OOC-CH=CH-, CH₂-(CH₂)_n-, -CH=CH-(CH₂)_n-,

ー、有利にメチル基、2-エチルベンチル基、2, 2-ジメチルヘプチル基、n-ウンデシル基、n-ヘプタデシル基、 $C_8H_{17}OOC-CH=CH-$ 、 $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_3)-$ である。

【0027】(k)で挙げられた一般式 $R', Sn(OCOR')$ の有機スズ化合物の有利な例は、ジメチルスズジ-2-エチルヘキソエート、ジメチルスズジラウレート、ジ-n-ブチルスズジアセテート、ジ-n-ブチルスズジ-2-エチルヘキソエート、ジ-n-ブチルスズジカプリレート、ジ-n-ブチルスズジ-2, 2-ジメチルオクトエート(ジ-n-ブチルスズフェルザテート(登録商標))、ジ-n-ブチルスズジラウレート、ジ-n-ブチルスズジステアレート、ジ-n-ブチルスズマレエート、ジ-n-ブチルスズジオレエート、ジ-n-ブチルスズジアセテート、ジ-n-オクチルスズジ-2-エチルヘキソエート、ジ-n-オクチルスズジ-2, 2-ジメチルオクトエート(ジ-n-オクチルスズフェルザテート(登録商標))、ジ-n-オクチルスズジマレエート及びジ-n-オクチルスズジラウレート、特に有利に、ジ-n-ブチルスズジ-2-エチルヘキソエート、ジ-n-ブチルスズジカプリレート、ジ-n-ブチルスズジ-2, 2-ジメチルオクトエート(ジ-n-ブチルスズフェルザテート(登録商標))、ジ-n-ブチルスズジラウレート、ジ-n-オクチルスズジ-2-エチルヘキソエート、ジ-n-オクチルスズジマレエート及びジ-n-オクチルスズジラウレート、及び/又は(kk) (k)で記載された有機スズ化合物と、(i)で記載されたシラン又は(ii)で記載されたシランの部分加水分解された生成物との反応混合物。

【0028】触媒として(A)(c)(kk)で記載された、(A)(c)(k)で記載された有機スズ化合物と、(A)(c)(i)で記載されたシラン又は(A)(c)(ii)で記載されたシランの部分加水分解された生成物(例えばHecht1, EP503558)との反応混合物は、有利に、(A)(c)(i)で記載されたシラン又は(A)(c)(ii)で記載されたシランの部分加水分解された生成物と、(A)(c)(k)で記載された有機スズ化合物との反応生成物の混合物である。この反応は、この場合、室温で、しかし有利にケイ酸エステル(Kiesel ester)の沸点付近の温度で行うことができる。反応の際に生成されるカルボン酸アルキルエステルは、反応混合物中に残留することができるか、又は有利に蒸留により除去することができる。

【0029】このような反応混合物の例は、テトラエトキシシランもしくはヘキサエトキシジシロキサンもしくは約40重量%の SiO_2 を有するエトキシオリゴシロキサンもしくはテトラ-n-プロピルシランもしくはテトラ-n-ブトキシシランと、ジ-n-ブチルスズジアセテートもしくはジ-n-オクチルスズジアセテートもしくはジ-n-ブチルスズジラウレートもしくはジ-

n-オクチルスズジラウレートの反応生成物である。

【0030】テトラエトキシシランとジ-n-ブチルスズジアセテート、ヘキサエトキシジシロキサンとジ-n-ブチルスズジアセテート、テトラ-n-プロポキシシランとジ-n-ブチルスズジアセテート、テトラ-n-ブトキシシランとジ-n-ブチルスズジアセテート、テトラエトキシシランとジ-n-ブチルスズジカプリレート、テトラエトキシシランとジ-n-ブチルスズジラウレート、ヘキサエトキシジシロキサンとジ-n-ブチルスズジラウレート、テトラ-n-プロポキシシランとジ-n-ブチルスズジラウレート及びテトラエトキシシランとジ-n-オクチルスズジアセテートの反応生成物が有利である。

【0031】(A)(c)(i)で記載したシランまたは(A)(c)(ii)で記載した部分加水分解されたシランの生成物は、(kk)で記載した反応混合物の製造のために、(A)(c)(k)で記載した有機スズ化合物の重量部ごとに、有利に0.5~10重量部、特に有利に2~6重量部の量で使用される。

【0032】触媒として(A)(c)(k)で挙げられた一般式 $R', Sn(OCOR')$ の有機スズ化合物並びに(A)(c)(k)で記載された有機スズ化合物と(A)(c)(i)で記載されたシラン又は(A)(c)(ii)で記載された部分加水分解されたシランの生成物との(A)(c)(kk)で記載された反応混合物は、単独で又は相互に混合した形で使用することができ、有利に0.2~2重量%、特に0.3~1.4重量%の割合の量で使用する事ができる。

【0033】各縮合架橋するRTV-2ゴム材料に対して含まれる成分のポリマー、架橋剤及び触媒に、場合により他の添加物、たとえば充填剤、可塑剤、ポットライフ調節剤、水及び他の添加剤を、製品の性能を技術的に必要な程度で保証するために添加される。

【0034】d) 場合により表面処理した又は表面処理していない充填剤

(1) 強化性(活性の)充填剤

(A)(d)(1)で挙げられる強化性(活性の)充填剤の例は、50~300 m^2/g のBET表面積を有する、熱分解、つまり炎内で製造された二酸化ケイ素、又は沈降二酸化ケイ素並びに熱分解二酸化チタンである。

【0035】これらの強化する充填剤はゴム材料の粘度を著しく高め、さらに材料の貯蔵の際にH-架橋を介する擬似架橋(Pseudovernetzung)を生じるため、その表面は流動性の生成物の製造のために疎水性にされなければならない。このため、有機ケイ素化合物、たとえばクロロシラン、ジオルガノポリシロキサン、ジオルガノシクロポリシロキサン、ジオルガノシクロポリシラザン又はアルキルジシラザンが使用できる。

【0036】充填剤表面の処理は、「インサイトゥ(in situ)」で、つまりポリマーと充填剤との混合物に疎

水化剤を添加することにより行われるか、又は別々の工程で行われ、既に疎水化された充填剤をポリマーに添加することができる。

【0037】本発明による生成物にとって、ヘキサメチルジシラザンで疎水化された $90 \sim 170 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する熱分解二酸化ケイ素を使用するのが有利である。

【0038】及び/又は(11) 強化性でない(不活性の)充填剤を使用する。

【0039】(A)(d)(11)で挙げられる強化性でない(不活性の)充填剤は、有利に $0.05 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ 、特に有利に $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の粒度を有するのが有利である(繊維-充填剤については $50 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$)。

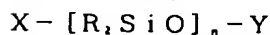
【0040】(A)(d)(11)で挙げられる強化性でない(不活性の)充填剤の例は、石英粉末、クリストバライト粉末、ケイソウ土、雲母、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ケイ酸ジルコニウム、炭酸カルシウム(被覆された品質)、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、石膏、アナリン、硫酸バリウム、炭化ホウ素、窒化ホウ素、黒鉛、炭素繊維、ガラス繊維又はガラス中空球であり、これらの表面は同様に(A)(d)(1)で挙げられた疎水化する有機ケイ素化合物で処理されていることができる。

【0041】(A)(d)(1)及び(A)(d)(11)で挙げられた充填剤は、単独でも、相互に組み合わせても使用することができ、その際、使用される充填剤の種類及び量は、注型可能な調製物、塗り付け可能な調製物、塗り付け可能で安定性の(つまり、数センチメートルまでの層厚において垂直面から流れ落ちることがないかもしくは崩れ落ちることがない)調製物又は混練可能な調製物が所望であるかどうかによって依存する。高い引裂抵抗及び初期引裂強さの加硫物を得ようとする場合は、強化性の充填剤が使用され、その際、この充填剤の範疇の物質の割合は、注型材料の場合、著しい粘度上昇作用により、最大で25重量%に制限される。

【0042】(A)(d)(1)及び(A)(d)(11)で挙げられた充填剤の全体の量割合は、有利に1~80重量%、有利に5~50重量%である。

【0043】e) 場合による可塑剤

(m) 一般式:



[n>2であり、有利に5~200、特に有利に30~150であり、Rは前記したものを表し、Xはトリオルガノシロキシ基を表し、有利にトリメチルシロキシ基、ビニルジメチルシロキシ基又はフェニルジメチルシロキシ基を表し、Yはトリオルガノシリル基を表し、有利にトリメチルシリル基、ビニルジメチルシリル基又はフェニルジメチルシリル基を表し、Hであることもできる]

の有利に鎖状のポリオルガノシロキサン(有利に23℃で5~1000mPa・s、有利に23℃で35~350mPa・sの粘度を有し、有利に1~60重量%、有利に3~30重量%の量割合で使用される)

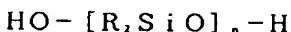
Yは有利にHであることもできる、つまり、一方の鎖末端には前記のトリオルガノシロキシ置換基を有するが、他方の鎖末端には部分的に又は全てSiOH官能基を有するようなポリオルガノシロキサンであることができる。これは、縮合架橋する系中での反応性の基を介して片側で架橋することができ、それにより加硫物から発汗(Ausschwitzten)する傾向を示さない;さらに、これは特に低い鎖長の場合、可塑剤及び(A)(f)で挙げられているようなポットライフ調節剤からなる組合せが示される。

【0044】(A)(e)で挙げられた可塑剤は、加硫物硬度の低下のためにも、並びに注型材料の際の粘度の低下のため及びそれによる流動性の向上のために使用される。この使用量は、加硫物の引裂抵抗及び初期引裂強さに関する可塑剤の不利な影響により制限される。

【0045】(A)(e)で挙げられた可塑剤は、有利に23℃で5~1000mPa・s、特に有利に23℃で35~350mPa・sの粘度を有し、有利に1~60重量%、特に3~30重量%の量割合で使用される。

【0046】f) 場合によるポットライフ調節剤

一般式:



[nは>8及び<220であり、Rは前記したものを表す]の α 、 ω -ジヒドロキシポリオルガノシロキサン(有利に23℃で10~1000mPa・s、有利に23℃で20~500mPa・sの粘度を有し、0.1~10重量%、有利に0.2~3重量%の量割合で使用される)

この比較的短い鎖長のために、これは有利に0.22~5重量%、有利に0.28~4重量%の間の比較的高いSiOH含有量を有する。

【0047】g) 場合により水

物質中、又はエマルションの一部として又は充填剤調製物の一部として、0.005~1重量%、有利に0.02~0.2重量%の量割合である。

【0048】(A)(c)で記載された有機スズ触媒は、加水分解によってようやく触媒作用する種類に変換される。この加水分解は周囲の空气中に存在する湿分により行われ、この湿分はシリコンゴムの高い水蒸気透過性によりその内部へ拡散侵入する。しかしながら、1cmより厚い層厚の場合、この拡散プロセスは、均質で迅速な加硫を保証するためには長すぎる。しかしながら、しばしばゴム材料中に使用される成分(A)

(a)、(A)(d)(11)、(A)(e)及び(A)(f)は十分な水を含有している。これに該当しない場合、水又は、ゴム中の均質な分散を達成するため

に、水／ポリジオルガノシロキサン－エマルション又は水／充填剤－調製物が使用され、その際、水に関する量割合は、有利に0.005～1重量%、有利に0.02～0.2重量%である。

【0049】h) 場合による他の添加剤

個々の場合において、他の添加剤、たとえば可溶性又は不溶性の着色顔料、香料、帯電防止剤、コンシステンシー調節剤、たとえば安定化－添加物、「内部」離型剤（たとえば発汗の傾向がある高分子量のポリジオルガノシロキサン又は有機油、脂肪又はワックス）、有機性の、シリコンポリマーと相容性の、つまり発汗性でない可塑剤（たとえば、アルキルフタレート、線状及び分枝鎖のアルキル芳香族（ C_{12} ～ C_{18} の側鎖を有する）又はポリイソブチレン）等を使用することができる。

【0050】しかしながら、室温で加硫して縮合架橋するゴム材料の組成は、本発明による添加物（B）の作用にとって重要ではない、つまりこの本発明による添加物（B）は、添加物（B）を含有せずその他同じ組成を有するゴム材料と比較して常に本発明による利点を生じさせる。

【0051】（B） 本発明による添加物として

1) 次のグループからなる物質：

（x） 立体障害フェノール、ビスフェノール又はチオビスフェノール

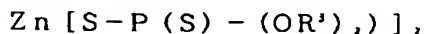
この物質グループの例は、有利に、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、オクタデシル-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート、4,4'-メチレン-ビス（2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール）、2,2'-メチレン-ビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、2,2'-メチレン-ビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）のモノメタクリレートエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-ベンゼン及び4,4'-チオ-ビス（4,6-ジ-*t*-ブチルフェノール）である。

【0052】特に有利な化合物は、立体障害フェノールの、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール及び2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール並びに立体障害ビスフェノールの4,4'-メチレン-ビス（2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール）及び2,2'-メチレン-ビス（4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）である。

【0053】（B）（I）（x）で挙げられた立体障害フェノール、ビスフェノール又はチオビスフェノールは、有利に0.005～0.3重量%、有利に0.01～0.1重量%の量割合で使用される。

【0054】及び／又は

（y） 一般式：



【式中、 R^1 は1～14個の炭素原子を有する1価の炭化水素基、有利にメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基、フェニル基、トリル基であることができる】のジアルキルジチオリン酸亜鉛もしくはジアリールジチオリン酸亜鉛。

【0055】有利な化合物は、ジ-*n*-ヘキシルジチオリン酸亜鉛、ジ-2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛及びジフェニルジチオリン酸亜鉛である。

10 【0056】（B）（I）（y）で挙げられたジアルキルジチオリン酸亜鉛もしくはジアリールジチオリン酸亜鉛は、有利に0.005～0.3重量%、有利に0.02～0.2重量%の量割合で添加される及び／又は（z） 芳香族もしくは立体障害アミン

この物質グループの例は、*N*-フェニルベンジルアミン、*N*-フェニル-1-ナフチルアミン、4,4'-ジ（ α , α' -ジメチルベンジル）ジフェニルアミン、4,4'-ジ（2,4,4-トリメチルベンチル）ジフェニルアミン、*N*, *N'*-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミン、*N*-フェニル-*N'*-(1,3-ジメチルブチル)-1,4-フェニレンジアミン及び（4-アニリノフェニル）メタクリレートもしくはビス（1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジニル）セバケート及びビス（2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジニル）セバケートである。

【0057】有利な化合物は、*N*-フェニルベンジルアミン及び*N*-フェニル-1-ナフチルアミンである。

30 【0058】（B）（I）（z）で挙げられた芳香族もしくは立体障害アミンは、0.001～0.1重量%、有利に0.005～0.05重量%の量割合で使用される。

【0059】及び／又は

11) （I）（x-z）で記載された物質を単独で又は本発明による量で組み合わせて含有する調製物。

【0060】本発明の意味において、（B）（I）で挙げられた個々の物質グループだけでなく、同様のよう（B）（I1）で記載された、（B）（I）で挙げられた物質単独で含有するか又は本発明による量で組み合わせて含有する調製物、たとえば常用のポリマーの添加物、プラスチック及び潤滑剤が有効である。

【0061】本発明による添加物は、物質中でも、並びによりより配量性に基づき有利に、添加物が均質な混合物を形成する担持材料中でも使用することができる。このような担持材料としては、RTV-2シリコンゴムとの良好な相容性に基づきシリコン油及び有機油が有利である。

【0062】部分的に、本発明による添加物は直接担持材料中で製造され、市場では担持材料との混合物としてのみ得ることができる。

50 【0063】本発明による添加物、物質もしくは調製物

は、特にウルマン・エンサイクロペディア・オブ・インダストリアル・ケミストリー (Ullmann, Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, 5. Auflage 1985,) 第5版、酸化防止剤 (Antioxidants) の項、第4点「酸化防止剤を用いた安定化における実際 (Practices in Stabilization with Antioxidants)」第A3巻、104頁以降; パルツ (W.J. Bartz, Additive fuer Schmierstoffe) 第2巻、(Vincentz-Verlag, Hannover, 1984) に記載されている。

【0064】付加架橋する (additionsvernetzend) オルガノシロキサン調製物中で酸化防止剤として本発明による添加物のようなこの種の物質を、専らこの種の調製物の熱的安定化のために並びに非シリコン成分、つまりパラフィンの貯蔵時間の間での酸化安定化のために使用することは既に公知である (Yosino et al., US 4879 339)。

【0065】この作用物質グループが、室温で加硫して縮合架橋するシリコンゴムからなる型の、有機注型用樹脂に対する、特に不飽和ポリエステル樹脂及びポリウレタン樹脂に対する耐性を明らかに高め、それにより、型取り回数、つまり1つの型から製造可能な注入樹脂成形品のほぼ平均50%の向上及び型の寿命の延長を可能にする。

【0066】本発明によるもう一つの対象は、成分A (a-c) 及び場合により (d-h) 並びにBを混合する、室温で加硫して縮合架橋するシリコンゴム材料の製造方法である。

【0067】本発明による材料は、適当な装置、たとえば遊星運動ミキサー (Planetenmischer)、遊星運動ディソルバー (Planetendissolver) 又はニーダーを用いて、多様な構成成分の簡単な混合により製造することができ、その際、まずポリマー (A) (a) 及び場合により充填剤 (A) (d) を相互に可能な限り剛性の相中で混合される。これは室温で、しかし有利に70℃を上回る温度で行うことができる。次いで、この基本混合物に、40℃を下回る温度で、有利に室温で、場合により残りの (A) 及び (B) で記載された成分を添加し、混合する。

【0068】たとえば (A) (b) で記載されたような架橋剤、及びたとえば (A) (c) で記載されたような触媒を、加硫反応に直接使用した場合、それにより、この材料はそれぞれのポットライフの間ですぐに加工しなければならず、つまり貯蔵安定性が付与されないため、通常、この混合成分は、数カ月、有利には数年の十分な貯蔵安定性を有し、混合後に所望の架橋反応が室温で既に示されるように2成分に分けられる。

【0069】従って、ゴム材料の混合物成分 (A) (a)、(A) (b)、(A) (d)、(A) (e)、(A) (f)、(A) (g)、(A) (h) 及び (B) が一方の成分中にまとめられ、第2の成分として触媒

(A) (c) を使用することが可能である。

【0070】さらに、混合成分 (A) (a)、(A) (d)、(A) (e)、(A) (f)、(A) (g) 及び (A) (h) がゴム成分としてまとめられ、(A) (b)、(A) (c)、場合により部分量の (A) (e) 並びに (B) が硬化剤としてまとめられることが可能であり、その際、後者が有利である。

【0071】次いで、本発明による調製物を使用する場合、両方の成分は攪拌機、ニーダー又はローラにより相互に均質に混合される。

【0072】その組成に応じて、両方の成分は、注型可能であるか、塗り付け可能であるか、塗り付け可能で安定性の (つまり、数センチメートルまでの層厚において垂直面から流れ落ちるかもしくは崩れ落ちることがない) 又は混練可能なコンシステンシー (Konsistenz) を有することができ、その際、注型可能な成分については23℃で1mm²/sから23℃で200000mPa・sの間の粘度範囲が有利である。

【0073】同様に、その組成に依存して、本発明による材料は、両方の成分の混合の後に、有利に30秒〜8時間、有利に2分〜3時間の加工時間又はポットライフを有し、その際、加工時間とはゴム材料がそれぞれの加工にとって適当なコンシステンシーを有する間の時間であると解釈される。

【0074】たとえば、注型材料は良好な流動性、脱気性 (この脱気性とは両方の成分の混合の際に必然的に混入される気泡状の空気を逃がすことであると解釈される) の観点で、加工時間内で23℃で150000mPa・s、有利に23℃で100000mPa・sの粘度を上回らないのが好ましい。

【0075】本発明のもう一つの対象は、室温で加硫して縮合架橋するシリコンゴム材料の型の製造のための使用である。

【0076】本発明による調製物は、有利に弾性の型、たとえば雌型の製造のために使用されるが、しかし、根本的に縮合架橋するRTV-2シリコンゴム (たとえば室温で架橋する2成分からなる材料) を使用することができる全ての用途に、たとえば電気部品又は電子部品のキャスティングもしくは埋め込みのため、多様な材料の接着及び被覆のため、シリコンゴム成形品及び封止材等の製造のために適している。

【0077】本発明のもう一つの対象は、室温で架橋して、縮合架橋するシリコンゴム材料からなる雌型である。

【0078】本発明による調製物から有利に製造される、ゴム弾性の雌型は、任意の原型もしくはモデルの複製のために、全ての慣用の複製材料、例えば石膏、コンクリート、合成石、ワックス、低融点金属合金、有機注型用樹脂及び注型用樹脂発泡体、例えば不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び、限定

10

20

30

40

50

的に、メチルメタクリレート樹脂並びに熱可塑性樹脂、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリビニルクロリドにおいて用いられる。

【0079】本発明による範囲内で、不飽和ポリエステル樹脂及びポリウレタン樹脂が有利である。

【0080】本発明による調製物から製造される型は、本発明による添加物(B)を含有しない比較可能なRTV-2シリコンゴムからなる型と比較して、不飽和ポリエステル樹脂及びポリウレタン樹脂中に含まれる攻撃性の成分に対して明らかに高い耐性を示し、少なくとも50%程度高い型取り回数が可能であり、つまり、樹脂注型品の付着により又はゴム型の部分的な引き裂けもしくは引き剥がれによりそれ自体使用できなくなるまでに、型あたり平均してほぼ50%多くの注型用樹脂成形品を製造できる。

【0081】

【実施例】本発明を次に実施例により詳説する。部及びパーセンテージの全ての記載は、他に記載がない限り重量に関する。

【0082】比較例1a

23℃で100mm²/sの粘度を有する α , ω -ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン400g及びヘキサメチルジシラザンで疎水化された約150mm²/gのBET表面積を有する熱分解ケイ酸400gをニーダー中で混合し、次いで130℃で2時間混練した。引き続き、23℃で6000mPa・sの粘度を有する α , ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン2500g及び23℃で20000mPa・sの粘度を有する α , ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン500gを混入した。

【0083】この基本混合物4500gを、遊星運動ミキサー(Planetermischer)中で、5 μ mの平均粒径を有する石英粉末2500g、23℃で20000mPa・sの粘度を有する α , ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン1500g、23℃で35mm²/sの粘度を有する α , ω -ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン1500g、沈降二酸化チタン(geffaelites Titandioxid)100gと23℃で100mm²/sの粘度を有する α , ω -ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン100gとからなる調製物200g、23℃で40mm²/sの粘度を有する α , ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン50g及び65%の含水率を有する水/ α , ω -ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン-エマルジョン5gと著しく混合した。得られたゴム材料は、23℃で27000mPa・sの粘度を有した。

【0084】このゴム材料500g中に、テトラエトキシシラン6g、ジブチルスズジラウレート2g及び23℃で35mm²/sの粘度を有する α , ω -ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン17gからな

る硬化剤混合物25gを、機械的攪拌装置を用いて均一に混ぜ込んだ。

【0085】約23000mPa・sの粘度及び23℃で30minの加工時間を有する触媒作用させた混合物から、15mbarの減圧で、混入した空気を除去した。これから製造された試験型を、5h後に、粘着性がなくなるまで十分に加硫し、モデルから取り外すことができた。

【0086】加硫物は、ショアA硬さ26及びASTM 624Bによる初期引裂強さ21N/mmを有した。

【0087】モデルとして、その表面が異なる寸法及び構造の凹所を有する10cmの高さ、7cmの平均直径及び約500cm³の容積を有する釣鐘状の石膏体を使用し、この構造は、得られるゴム型の表面が線細工状の後部(filigranen Kanten)、円錐状の尖端部及び狭いアンダーカットを有するように構成された。この得られた構造体がほぼ完全に注型用樹脂によって取り囲まれた場合、膨潤もしくは攻撃的な注型用樹脂成分による化学的攻撃に極端に着しくさらされることになる。

【0088】試験型を、石膏からなる2個の部分からなる支持型を備えた1個の部分からなる皮膜状の型として、流延成形法で製造した。モデルから離型した20時間後に、注型用樹脂を用いて最初の充填を行った。型に毎日2回、注型用樹脂約450cm³を充填した。樹脂注型品をそれぞれ2時間、硬化するまで型中に残した。樹脂注型品の離型を、型の最大の機械的負荷を得るために皮膜状の型を裏返すことによって行った。一晚中並びに週末中、型を室温でむきだしで貯蔵した。

【0089】注型用樹脂として、高い反応熱を有する未充填タイプを選択したので、比較的大きな容積の注型品との関連で、注型品の硬化の際の高い反応温度及び従って型表面の最大応力がかけられた。

【0090】不飽和ポリエステル樹脂として、充填剤を有しない粘度650mPa・s及びスチレン分35%を有するパラタルP4(PALATAL P4)(製造元:BASF)を使用した。加工を、硬化剤のブタノックスM50(Butanox M50)(ジメチルフタレート中の2-ブタン-1-オキシド)1%及び促進剤 ナフテン酸コバルト0.25%を用いて行ったが、その際、約150℃の最大反応温度、約15minの加工時間及び約1.5時間の粘着性がなくなるまでの硬化時間が得られた。

【0091】ポリウレタン樹脂として、充填剤を有しない23℃で600mPa・sの粘度を有するウレオール6426A/B(UREOL 6426A/B)(製造元:CIBA-GEIGY)を使用した。加工を重量比1:1で成分A及びBを混合することにより行ったが、その際、約90℃の最大反応温度、約7minの加工時間及び約45minの粘着性がなくなるまでの硬化時間が得られた。

【0092】型取頻度の測定のための評価基準は、モデル構造の申し分のない再現性であり、すなわち、線細工

の成形品の引き裂けもしくは型表面からの引き剥がれも皮膜状の型自体中の亀裂も生じてはならない。型取頻度のための値として、型又は注型品の損傷が全く認められないまで樹脂注型品の数を取った。

【0093】比較例1aの材料から製造された型による、両方の注型用樹脂を用いて得られた型取頻度値を第1表中に示す。

【0094】比較例1b

比較例1a中に記載した操作法を繰り返したが、硬化剤混合物はテトラエトキシシラン6g、ジ-n-オクチルスズジマレイネート2g及び23℃で35mm²/sの粘度を有するα、ω-ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン17gからなった。

【0095】触媒添加された混合物は、23℃で約23000mPa・sの粘度及び20minの加工時間を有した。これから製造された試験型を、4h後に、粘着性がなくなるまで十分に加硫し、モデルから取り出すことができた。

【0096】加硫物は、ショアA硬さ27及びASTM 624Bによる初期引裂強さ18N/mmを有した。

【0097】比較例1bの材料から製造された型による、両方の注型用樹脂を用いて得られた型取頻度値を第1表中に示す。

【0098】比較例1c

比較例1a中に記載した操作法を繰り返したが、硬化剤混合物はテトラ-n-プロポキシシラン4.1g、テトラ-n-プロポキシシラン4部とジ-n-ブチルスズジアセテート1部との反応生成物3.4g並びに23℃で35mm²/sの粘度を有するα、ω-ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン17.5gからなった。

【0099】触媒添加された混合物は、約24000mPa・sの粘度及び23℃で85minの加工時間を有した。これから製造された試験型を、12h後に、粘着性がなくなるまで十分に加硫し、モデルから取り出すことができた。

【0100】加硫物は、ショアA硬さ21及びASTM 624Bによる初期引裂強さ20N/mmを有した。

【0101】比較例1cの材料から製造された型による、両方の注型用樹脂を用いて得られた型取頻度値を第1表中に示す。

【0102】比較例1d

比較例1a中に記載した操作法を繰り返したが、硬化剤混合物はテトラ-n-プロポキシシラン4.1g、テトラ-n-プロポキシシラン4部とジ-n-ブチルスズジアセテート1部との反応生成物3.4g並びにミネラルホワイトオイル(Mineral-Weissoel)17.5gからなった。

【0103】触媒添加された混合物は、23℃で約24000mPa・sの粘度及び75minの加工時間を有

した。これから製造された試験型を、10h後に、粘着性がなくなるまで十分に加硫し、モデルから取り出すことができた。

【0104】加硫物は、ショアA硬さ19及びASTM 624Bによる初期引裂強さ22N/mmを有した。

【0105】比較例1dの材料から製造された型による、両方の注型用樹脂を用いて得られた型取頻度値を第1表中に示す。

【0106】例1a

比較例1a中に記載した操作法を繰り返したが、硬化剤混合物はテトラエトキシシラン6g、ジブチルスズジウレート2g、ジ-2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛85部と23℃で100mm²/sの粘度を有する

α、ω-ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン15部とからの調製物0.3g並びに23℃で35mm²/sの粘度を有するα、ω-ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン16.7gからなった。

【0107】触媒添加された混合物は、23℃で約24000mPa・sの粘度及び40minの加工時間を有した。これから製造された試験型を、6h後に、粘着性がなくなるまで十分に加硫し、モデルから取り出すことができた。

【0108】加硫物は、ショアA硬さ25及びASTM 624Bによる初期引裂強さ20N/mmを有した。

【0109】例1aの材料から製造された型による、両方の注型用樹脂を用いて得られた型取頻度値を第1表中に示す。

【0110】例1b

比較例1a中に記載した操作法を繰り返したが、硬化剤混合物はテトラエトキシシラン6g、ジ-n-オクチルスズジマレイネート2g、ジ-2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛85部とミネラルホワイトオイル15部とからの調製物0.3g並びに23℃で35mm²/sの粘度を有するα、ω-ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン16.7gからなった。

【0111】触媒添加された混合物は、23℃で約24000mPa・sの粘度及び30minの加工時間を有した。これから製造された試験型を、5h後に、粘着性がなくなるまで十分に加硫し、モデルから取り出すことができた。

【0112】加硫物は、ショアA硬さ26及びASTM 624Bによる初期引裂強さ17N/mmを有した。

【0113】例1bの材料から製造された型による、両方の注型用樹脂を用いて得られた型取頻度値を第1表中に示す。

【0114】例1c

比較例1a中に記載した操作法を繰り返したが、硬化剤混合物はテトラ-n-プロポキシシラン4.1g、テトラ-n-プロポキシシラン4部とジ-n-ブチルスズジ

アセテート1部との反応生成物3.4g、ジ-2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛85部とミネラルホワイトオイル15部とからの調製物0.3g並びに23℃で35mm²/sの粘度を有する α 、 ω -ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン17.2gからなった。

【0115】触媒添加された混合物は、23℃で約24000mPa・sの粘度及び90minの加工時間を有した。これから製造された試験型を、14h後に、粘着性がなくなるまで十分に加硫し、モデルから取り出すことができた。

【0116】加硫物は、ショアA硬さ20及びASTM 624Bによる初期引裂強さ19N/mmを有した。

【0117】例1cの材料から製造された型による、両方の注型用樹脂を用いて得られた型取頻度値を第1表中に示す。

【0118】例1d

比較例1a中に記載した操作法を繰り返したが、硬化剤混合物はテトラ-*n*-プロポキシシラン4.1g、テトラ-*n*-プロポキシシラン4部とジ-*n*-ブチルスズジアセテート1部との反応生成物3.4g、ジ-2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛85部とミネラルホワイトオイル15部とからの調製物0.6g並びに23℃で35mm²/sの粘度を有する α 、 ω -ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン16.9gからなった。

【0119】触媒添加された混合物は、23℃で約24000mPa・sの粘度及び100minの加工時間を有した。これから製造された試験型を、16h後に、粘着性がなくなるまで十分に加硫し、モデルから取り出すことができた。

【0120】加硫物は、ショアA硬さ20及びASTM 624Bによる初期引裂強さ18N/mmを有した。

【0121】例1dの材料から製造された型による、両方の注型用樹脂を用いて得られた型取頻度値を第1表中に示す。

【0122】例1e

比較例1a中に記載した操作法を繰り返したが、硬化剤混合物はテトラ-*n*-プロポキシシラン4.1g、テトラ-*n*-プロポキシシラン4部とジ-*n*-ブチルスズジアセテート1部との反応生成物3.4g、ジ-2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛85部とミネラルホワイトオイル15部とからの調製物0.1g並びに23℃で35mm²/sの粘度を有する α 、 ω -ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン17.4gからなった。

【0123】触媒添加された混合物は、23℃で約24000mPa・sの粘度及び100minの加工時間を有した。これから製造された試験型を、16h後に、粘着性がなくなるまで十分に加硫し、モデルから取り出す

ことができた。

【0124】加硫物は、ショアA硬さ20及びASTM 624Bによる初期引裂強さ19N/mmを有した。

【0125】例1eの材料から製造された型による、両方の注型用樹脂を用いて得られた型取頻度値を第1表中に示す。

【0126】例1f

比較例1a中に記載した操作法を繰り返したが、硬化剤混合物はテトラ-*n*-プロポキシシラン4.1g、テトラ-*n*-プロポキシシラン4部とジ-*n*-ブチルスズジアセテート1部との反応生成物3.4g、ジ-2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛85部とミネラルホワイトオイル17.2gからなった。

【0127】触媒添加された混合物は、23℃で約24000mPa・sの粘度及び85minの加工時間を有した。これから製造された試験型を、14h後に、粘着性がなくなるまで十分に加硫し、モデルから取り出すことができた。

【0128】加硫物は、ショアA硬さ20及びASTM 624Bによる初期引裂強さ19N/mmを有した。

【0129】例1fの材料から製造された型による、両方の注型用樹脂を用いて得られた型取頻度値を第1表中に示す。

【0130】例1g

比較例1a中に記載した操作法を繰り返したが、硬化剤混合物はテトラ-*n*-プロポキシシラン4.1g、テトラ-*n*-プロポキシシラン4部とジ-*n*-ブチルスズジアセテート1部との反応生成物3.4g、2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール45部、*N*-フェニルベンジルアミン0.5部及びミネラルホワイトオイル54.5部からの調製物0.2g並びに23℃で35mm²/sの粘度を有する α 、 ω -ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン17.2gからなった。

【0131】触媒添加された混合物は、23℃で約24000mPa・sの粘度及び110minの加工時間を有した。これから製造された試験型を、16h後に、粘着性がなくなるまで十分に加硫し、モデルから取り出すことができた。

【0132】加硫物は、ショアA硬さ20及びASTM 624Bによる初期引裂強さ21N/mmを有した。

【0133】例1gの材料から製造された型による、両方の注型用樹脂を用いて得られた型取頻度値を第1表中に示す。

【0134】例1h

比較例1a中に記載した操作法を繰り返したが、硬化剤混合物はテトラ-*n*-プロポキシシラン4.1g、テトラ-*n*-プロポキシシラン4部とジ-*n*-ブチルスズジアセテート1部との反応生成物3.4g、ジ-2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛85部とミネラルホワイト

トオイル15部とからの調製物0.3g、2,6-ジ-
t-ブチルフェノール45部、N-フェニルベンジルア
ミン0.5部及びミネラルーホワイトオイル54.5部
からの調製物0.2g並びに23℃で35mm²/sの
粘度を有するα、ω-ビス(トリメチルシロキシ)ポリ
ジメチルシロキサン17gからなった。

【0135】触媒添加された混合物は、23℃で約24
000mPa・sの粘度及び140minの加工時間を
有した。これから製造された試験型を、24h後に、粘
着性がなくなるまで十分に加硫し、モデルから取り出す
ことができた。

【0136】加硫物は、ショアA硬さ20及びASTM
624Bによる初期引裂強さ20N/mmを有した。

【0137】例1hの材料から製造された型による、両
方の注型用樹脂を用いて得られた型取頻度値を第1表中
に示す。

【0138】例1i

比較例1a中に記載した操作法を繰り返したが、硬化剤
混合物はテトラ-n-プロポキシシラン4.1g、テト
ラ-n-プロポキシシラン4部とジ-n-ブチルスズジ
アセテート1部との反応生成物3.4g、ジフェニルジ
チオリン酸亜鉛75部とミネラルーホワイトオイル25
部とからの調製物0.35g、並びに23℃で35mm²/s
の粘度を有するα、ω-ビス(トリメチルシロキシ)
ポリジメチルシロキサン17.2gからなった。

【0139】触媒添加された混合物は、23℃で約24
000mPa・sの粘度及び110minの加工時間を
有した。これから製造された試験型を、16h後に、粘*

* 着性がなくなるまで十分に加硫し、モデルから取り出す
ことができた。

【0140】加硫物は、ショアA硬さ20及びASTM
624Bによる初期引裂強さ19N/mmを有した。

【0141】例1iの材料から製造された型による、両
方の注型用樹脂を用いて得られた型取頻度値を第1表中
に示す。

【0142】第1表のデータが示すように、本発明によ
る添加物を含有する例1のシリコンゴム調製物を用い
て、平均して約50%の高い型取数が両方の注型用樹脂
の種類に対して達成される。その際、有機スズ触媒の種
類も硬化剤成分中の増量剤の種類も(後者は、加工によ
って有利な硬化剤成分5重量%の供給量を得るために使
用する)重要でない。両方の注型用樹脂のための最多の
型取数は添加物A(例1c)を用いて得られる。添加物
Aの添加量を倍にしても、例1dが示すように、更なる
改良には至らない。しかしながら、添加量が60%まで
減少すると(例1e)、得られる型取数は明らかに減少
する。添加物B及びCは、添加物Aよりもあまり有効で
ないことが分かる。添加物A及びBの組み合わせも、添
加物Aの単独使用に対して改善されていない(例1
h)。ミネラルーホワイトオイル、すなわち添加物を有
しないミネラルオイル調製物の添加が、単独で、すなわ
ち本発明の添加物なしで、高い型取数を生じないことを
比較例1dは示している。

【0143】

【表1】

比較例	添加物 1)	全混合物中の 添加物割合 [重量%]	有機スズ触媒 2)	全混合物中の スズ含有量 [重量%]	硬化剤成分 中の増量剤 3)	型取 回数 UR ⁴⁾	型取回数 PUR ⁵⁾
1a	--	--	a	0,07	X	13	16
1b	--	--	b	0,05	X	13	15
1c	--	--	c	0,05	X	14	15
1d	--	--	c	0,05	Y	14	15
例							
1a	A	0,05	a	0,07	X	21	24
1b	A	0,05	b	0,05	X	21	23
1c	A	0,05	c	0,05	X	23	24
1d	A	0,1	c	0,05	X	23	24
1e	A	0,02	c	0,05	X	17	18
1f	A	0,05	c	0,05	Y	21	22
1g	B	0,02	c	0,05	X	20	22
1h	A + B	0,05 + 0,02	c	0,05	X	22	23
1i	C	0,05	c	0,05	X	17	18

【0144】1)

A ジー2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛

B 2,6-ジ-tert-ブチルフェノール+N-フェニルベンジルアミン

C ジフェニルジチオリン酸亜鉛

2)

a ジー-n-ブチルスズジラウレート

b ジー-n-ブチルスズジマレイネート

c テトラ-n-プロポキシシラン4部とジー-n-ブチルスズジアセテート1部との反応生成物(その際に形成された酢酸-n-プロピルエステルを除去した)

3)

X 23℃で35mm²/sの粘度を有するα, ω-ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン

Y 添加物なしのミネラルオイル(ホワイトオイル)

4) シリコンゴム型の損傷が発生するまでの、不飽和ポリエステル注型用樹脂 PALATAL P4からなる注型品の数

5) シリコンゴム型の損傷が発生するまでの、ポリウレタン注型用樹脂 UREOL 6426A/Bからなる注型品の数

比較例2

23℃で20000mPa・sの粘度を有するα, ω-ジヒドロキシポリジメチルシロキサン2000g、23℃で100mm²/sの粘度を有するα, ω-ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン1000g、約130m²/gのBET表面積を有する熱分解ケイ酸2300g、ヘキサメチルジシラザン360g及び水130gをニーダー中で窒素雰囲気下で混合し、室温で1時間並びに130℃で5時間混練した。引き続き、23℃で80000mPa・sの粘度を有するα, ω-ジヒドロキシポリジメチルシロキサン1000g及び23℃で20000mPa・sの粘度を有するα, ω-ジヒドロキシポリジメチルシロキサン800gを混入した。

【0145】この基本混合物3700gを、遊星運動ミキサー中で、5μmの平均粒径を有する石英粉末1800g、23℃で20000mPa・sの粘度を有するα, ω-ジヒドロキシポリジメチルシロキサン700g、23℃で6000mPa・sの粘度を有するα, ω-ジヒドロキシポリジメチルシロキサン500g、23℃で35mm²/sの粘度を有するα, ω-ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン2700g、沈降二酸化チタン75gと23℃で100mm²/sの粘度を有するα, ω-ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン75gとからなる調製物150g、23℃で40mm²/sの粘度を有するα, ω-ジヒドロキシポリジメチルシロキサン40g及び65%の含水率を有する水/α, ω-ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン-エマルジョン15gと著

しく混合した。得られたゴム材料は、23℃で23000mPa・sの粘度を有した。

【0146】このゴム材料500g中に、テトラ-n-プロポキシシラン5g、テトラ-n-プロポキシシラン4部とジー-n-ブチルスズジアセテート1部との反応生成物3.5g、ジー-n-ブチルスズジ-2-エチルヘキソエート0.2g並びに23℃で35mm²/sの粘度を有するα, ω-ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン16.3gからなる硬化剤混合物25gを、機械的攪拌装置を用いて均一に混ぜ込んだ。

【0147】23℃で約20000mPa・sの粘度及び50minの加工時間を有する触媒作用させた混合物から、15mbarの減圧で、混入した空気を除去した。これから製造された試験型を、7h後に、粘着性がなくなるまで十分に加硫し、モデルから取り外すことができた。

【0148】加硫物は、ショアA硬さ15及びASTM 624Bによる初期引裂強さ18N/mmを有した。

【0149】試験型の製造及び型取頻度を測定するための工程は比較例1aに記載した方法に正確に一致した。ただし、型取頻度を不飽和ポリエステル樹脂に対してのみ試験した。

【0150】比較例2の材料から製造された型による、ポリエステル注型用樹脂を用いて得られた型取頻度値を第2表中に示す。

【0151】例2a

比較例2中に記載した操作法を繰り返したが、硬化剤混合物はテトラ-n-プロポキシシラン5g、テトラ-n-プロポキシシラン4部とジー-n-ブチルスズジアセテート1部との反応生成物3.5g、ジー-n-ブチルスズジ-2-エチルヘキソエート0.2g、ジ-2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛85部とミネラル-ホワイトオイル15部とからの調製物0.3g並びに23℃で35mm²/sの粘度を有するα, ω-ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン16gからなつた。

【0152】触媒添加された混合物は、約20000mPa・sの粘度及び23℃で60minの加工時間を有した。これから製造された試験型を、8h後に、粘着性がなくなるまで十分に加硫し、モデルから取り出すことができた。

【0153】加硫物は、ショアA硬さ15及びASTM 624Bによる初期引裂強さ18N/mmを有した。

【0154】例2aの材料から製造された型による、ポリエステル注型用樹脂を用いて得られた型取頻度値を第2表中に示す。

【0155】例2b

比較例2中に記載した操作法を繰り返したが、ゴム材料は基本混合物3700g、平均粒径5μmを有する石英粉末1800g、23℃で20000mPa・sの粘度

を有する α , ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン 700 g、23°Cで6000 mPa・sの粘度を有する α , ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン500 g、23°Cで35 mm²/sの粘度を有する α , ω -ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン2700 g、沈降二酸化チタン75 g及び23°Cで100 mm²/sの粘度を有する α , ω -ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン75 gとからの調製物150 g、ジ-2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛85部とミネラルホワイトオイル15部とからの調製物5.8 g、23°Cで40 mm²/sの粘度を有する α , ω -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン40 g及び65%の含水率を有する水/ α , ω -ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン-エマルジョン15 gからなった。得られたゴム材料は、23°Cで23000 mPa・sの粘度を有した。

【0156】触媒添加された混合物は、23°Cで約20*

*000 mPa・sの粘度及び55 minの加工時間を有した。これから製造された試験型を、8 h後に、粘着性がなくなるまで十分に加硫し、モデルから取り出すことができた。

【0157】加硫物は、ショアA硬さ15及びASTM 624 Bによる初期引裂強さ18 N/mmを有した。

【0158】例2 bの材料から製造された型による、ポリエステル注型用樹脂を用いて得られた型取頻度値を第2表中に示す。

10 【0159】第2表のデータが示すように、本発明の添加物を含有する例2のシリコンゴム調製物を用いて、約100%の高い型取数がポリエステル注型用樹脂に対して達成される。その際、本発明の添加物がゴム材料の成分であるか又は硬化剤混合物の成分であるかどうかは重要でない。

【0160】

【表2】

比較例	1) 添加物	全混合物中の 添加物割合 [重量%]	有機スズ 触媒 ²⁾	全混合物 中の スズ含有量 [重量%]	硬化剤成分 中の増量剤 ³⁾	型取回数 UP ⁴⁾
2	--	--	c + d	0,06	X	11
例						
2a	A	0,05	c + d	0,06	X	22
2b	A	0,05	c + d	0,06	X	22

【0161】1)

A ジ-2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛

2)

c テトラ-n-プロポキシシラン4部とジ-n-ブチルスズジアセテート1部との反応生成物(その際に形成された酢酸-n-プロピルエステルを除去した)

d ジ-n-ブチルスズジ-2-エチルヘキソエート ※

※3)

X 23°Cで35 mm²/sの粘度を有する α , ω -ビス(トリメチルシロキシ)ポリジメチルシロキサン

4) シリコンゴム型の損傷が発生するまでの、不飽和ポリエステル注型用樹脂 PALATAL P4からなる注型品の数

フロントページの続き

(72)発明者 ハンス・ルードルフ ブフェッファー
ドイツ連邦共和国 エマーティング ヘッ
ケンヴェーク 13

(72)発明者 エヴァー・マリア ブッペ
ドイツ連邦共和国 エマーティング ブロ
ムベルガーシュトラッセ 6 アー